

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-154515

(43) 公開日 平成11年(1999) 6 月 8 日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
H 0 1 M	4/62	H 0 1 M 4/62 Z
	4/02	4/02 C
	4/50	4/50
	4/58	4/58

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号	特願平9-318588	(71) 出願人	000004260 株式会社デンソー 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地
(22) 出願日	平成 9 年(1997)11月19日	(72) 発明者	大木 島 俊 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会 社デンソー内
		(72) 発明者	鈴木 覚 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会 社デンソー内
		(72) 発明者	安達 紀和 愛知県刈谷市昭和町 1 丁目 1 番地 株式会 社デンソー内
		(74) 代理人	弁理士 伊藤 洋二 (外 1 名)

(54) 【発明の名称】 二次電池及びその正極活物質

(57) 【要約】

【課題】 低負荷時及び高負荷時において良好な容量を両立する二次電池の正極活物質を提供する。

【解決手段】 正極活物質は、活物質本体を構成する多数の金属酸化物の粒子と、金属酸化物の各粒子表面を被覆する第 1 の導電剤と、金属酸化物の各粒子間に介在し比表面積が第 1 の導電剤よりも小さい第 2 の導電剤とを含むものから構成されている。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 活物質本体を構成する多数の金属酸化物の粒子と、  
前記金属酸化物の各粒子表面を被覆する第 1 の導電剤と、  
前記金属酸化物の各粒子間に介在し、比表面積が前記第 1 の導電剤よりも小さい第 2 の導電剤とを含むことを特徴とする二次電池の正極活物質。

【請求項 2】 前記第 1 の導電剤は、比表面積が  $250 \text{ m}^2/\text{g} \sim 1500 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、前記金属酸化物に対する添加量  $A \text{ wt} \%$  が下記の範囲、  
 $0.5 \text{ wt} \% \leq A \leq 5.0 \text{ wt} \%$ 、  
であることを特徴とする請求項 1 に記載の二次電池の正極活物質。

【請求項 3】 前記第 2 の導電剤は、比表面積が  $1 \text{ m}^2/\text{g} \sim 200 \text{ m}^2/\text{g}$  であることを特徴とする請求項 1 に記載の二次電池の正極活物質。

【請求項 4】 前記金属酸化物は、リチウムマンガ酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムコバルト酸化物及び酸化マンガンのうちの少なくとも 1 種から選択されるものであり、  
前記第 1 の導電剤は、比表面積が  $1000 \text{ m}^2/\text{g} \sim 1500 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、前記第 2 の導電剤は、比表面積が  $1 \text{ m}^2/\text{g} \sim 25 \text{ m}^2/\text{g}$  であり、  
前記第 1 の導電剤の前記金属酸化物に対する添加量  $A \text{ wt} \%$  および前記両導電剤の前記金属酸化物に対する合計添加量  $B \text{ wt} \%$  が下記の関係、  
 $0.5 \text{ wt} \% \leq A \leq 5.0 \text{ wt} \%$ 、  
 $2.5 \text{ wt} \% \leq B \leq 14.0 \text{ wt} \%$ 、  
 $0.5 \text{ wt} \% \leq B - A$ 、  
にあることを特徴とする請求項 1 に記載の二次電池の正極活物質。

【請求項 5】 粉体抵抗が  $1.0 \times 10^2 \Omega$  以下であることを特徴とする請求項 1 ないし 4 のいずれか 1 つに記載の二次電池の正極活物質。

【請求項 6】 請求項 1 ないし 5 のいずれか 1 つに記載の正極活物質を備えていることを特徴とする二次電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、二次電池及びその正極活物質に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】従来より、二次電池の正極活物質として種々の金属酸化物が用いられているが、その多くは金属酸化物自体の電子電導率が低いため、金属酸化物に対して炭素粉末からなる導電剤を添加している。導電剤を添加することにより、個々の金属酸化物間に電子電導性を与えて還元反応を促進させている。

【0003】ここで、電池性能に影響を与える原因の 1 つとして、金属酸化物と導電剤との混合状態が問題とな

る。すなわち、金属酸化物粉末と炭素材微粉末とがいかにも均一に頻度よく接触しているかということである。これらの接触強度が低下すると、電子が十分に正極活物質に伝達供給されない部分が生じ、結果的に未反応のまま残存する活物質が生じるため、正極活物質の利用率が低下する。

【0004】上記問題を解決するものとして、例えば、特開昭 61-214362 号公報には、二酸化マンガ粒子表面に黒鉛微粉末を層状に形成した正極活物質が提案され、特公平 7-36332 号公報には、金属酸化物粉末と人造黒鉛粉末との粒径比を  $10^{-1} \sim 10^{-5}$  とし、金属酸化物を覆う炭素材料の被覆率を  $0.5 \sim 15\%$  とした正極活物質が提案されている。

【0005】また、特開平 9-92265 号公報には、金属酸化物の見かけ表面の  $15\%$  以上を  $0.01 \mu\text{m} \sim 0.3 \mu\text{m}$  の厚さで覆う比表面積が  $150 \text{ m}^2/\text{g}$  以上の炭素材料とからなる正極活物質と該正極活物質間に介在する導電剤を構成する炭素粉とからなる正極活物質が提案されている。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、本発明者等の検討によれば、上記の各公報の正極活物質を用いた二次電池においては、低負荷時及び通常負荷時では良好な正極活物質の利用率を示すが、例えば、電流密度  $4.0 \text{ mA}/\text{cm}^2$  程度の高負荷時には容量等の電池特性が不十分であることがわかった。これは、以下のような理由によると推定される。

【0007】すなわち、金属酸化物粉末は導電剤粉末で被覆されているので、金属酸化物全体において導電性が均一化されており、そのため、活物質の利用効率が良く低負荷で高い容量を示す。しかし、個々の金属酸化物粉末の粒子間に界面が存在するため、高負荷時にはこれが抵抗となって利用効率が下がり、容量も低くなってしまう。

【0008】二次電池を、例えば電気自動車等に用いる場合には、低負荷時とともに高負荷時において大容量の電池特性が要求されるため、二次電池の高負荷時の性能向上は不可欠である。そこで、本発明は上記点に鑑みて、低負荷時及び高負荷時において良好な容量を両立する二次電池の正極活物質を提供することを目的とする。

## 【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、低負荷時には、上記のように、被覆導電剤によって金属酸化物個々の粒子表面を被覆することで活物質の利用効率を良くすることで良好な容量を維持することとし、さらに、別の導電剤（以下、添加導電剤という）を添加することで高負荷時に電子の導電経路を形成して電池容量向上を図ることに着目した。また、正極活物質の電極化への影響についても考慮した。

【0010】通常、導電剤による金属酸化物の被覆は、

圧縮、剪断等の機械的エネルギーにより両者を混合して複数の粒子を表面融合させる、いわゆるメカノ処理（メカノフュージョン）という方法を用いて行われる。メカノ処理による被覆においては、被覆導電剤は、ある一定以上、活物質粒子より小さい微粒子（すなわち比表面積が大きい粒子）である必要がある。

【0011】本発明者等は、このメカノ処理による被覆について検討した。その結果を図3に示す。図3は、金属酸化物への被覆導電剤添加量（例えば、図中に示す様に0.5wt%～5.5wt%）に対して、被覆導電剤で被覆された後の金属酸化物粒子の（混合粉）の比表面積の推移を示したものである。ここで、横軸の処理時間は上記の混合に要した時間である。

【0012】処理時間とともに被覆後の導電剤の比表面積は減少するが、ある時間でその減少は飽和する。また、被覆導電剤添加量の増加とともに被覆後の導電剤の比表面積も増加する。被覆された金属酸化物の電極化においては、結着剤により各粒子が結合されて正極を構成されるが、本発明者等は、被覆導電剤添加量が或る程度（例えば、5wt%より大）以上では、被覆後の導電剤の比表面積が過大（例えば、 $40\text{m}^2/\text{g}$ より大）となり、電極に剥がれや欠け等が生じやくなることを見出した。ここで、結着剤量を増やせばよいがその分電池容量は低下する。

【0013】従って、上記添加導電剤の比表面積を被覆導電剤と同じか、それよりも大きいものとする、添加導電剤を添加した場合に、実質的に被覆導電剤の添加量を増加させたのと同じとなり、上記被覆後の導電剤の比表面積の過大を生じ、電極において上記の剥がれや欠け等が生じる恐れがある。そのため、電極化のためには、添加導電剤は比表面積が被覆導電剤より小さいことが好ましい。また、添加導電剤の比表面積を被覆導電剤よりも大きくすることで、添加導電剤の粒径を大きくでき、金属酸化物粒子間に介在して電子の導電経路を形成しやすくなると考えられる。

【0014】そして、上記検討結果に基づき、以下の技術的手段を採用するに至った。すなわち、請求項1記載の発明によれば、活物質本体を構成する多数の金属酸化物の粒子と、金属酸化物の各粒子表面を被覆する第1の導電剤と、金属酸化物の各粒子間に介在し比表面積が第1の導電剤よりも小さい第2の導電剤とを含むことを特徴とする。

【0015】それによって、第1の導電剤によって低負荷時の容量を良好とできるとともに、高負荷時においては、金属酸化物粒子間に介在する第2の導電剤によって電子の導電経路が確保され、その周辺の活物質（金属酸化物）が使われるので、利用効率向上が図れ良好な容量を実現できる。さらに、第2の導電剤は比表面積が第1の導電剤より小さいので、被覆後の導電剤の比表面積の過大防止がなされ、電極化において剥がれや欠け等を防

止できる。

【0016】従って、本発明によれば、低負荷時及び高負荷時において良好な容量を両立するとともに、良好に電極化可能な二次電池の正極活物質を提供することができる。ここで、第1の導電剤については、上記のようにメカノ処理および電極化における剥がれ等の問題から、その比表面積は好適な範囲を有すると考えられる。

【0017】また、第2の導電剤については、その比表面積が第1の導電剤よりも小さすぎると、例えばその粒子径が大きいものとなり正極活物質中に占める体積も増えて活物質の量が減り容量が低下する等、効率が悪い。第2の導電剤は電子の導電経路が確保できる大きさであれば良い。従って、第2の導電剤についても、その比表面積は好適な範囲を有すると考えられる。

【0018】上記点に鑑みて、種々の金属酸化物および形状や材質等の異なる種々の導電剤について、さらに鋭意実験を重ね、上記請求項1記載の発明の効果を奏することに好適な導電剤の比表面積および添加量について求めることができた。そして請求項2ないし請求項4記載の発明を採用することとした。すなわち、請求項2記載の発明によれば、第1の導電剤は、比表面積が $250\text{m}^2/\text{g} \sim 1500\text{m}^2/\text{g}$ で金属酸化物に対する添加量Aw t %が $0.5\text{wt}\% \leq A \leq 5.0\text{wt}\%$ であることを特徴とする。また、請求項3記載の発明によれば、第2の導電剤は、比表面積が $1\text{m}^2/\text{g} \sim 200\text{m}^2/\text{g}$ であることを特徴とする。

【0019】さらに、請求項4記載の発明によれば、金属酸化物は、リチウムマンガン酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムコバルト酸化物及び酸化マンガンのうちの少なくとも1種から選択されるものであり、第1の導電剤は、比表面積が $1000\text{m}^2/\text{g} \sim 1500\text{m}^2/\text{g}$ であり、前記第2の導電剤は、比表面積が $1\text{m}^2/\text{g} \sim 25\text{m}^2/\text{g}$ であり、第1の導電剤の前記金属酸化物に対する第1の導電剤の添加量及び第1及び第2の導電剤の添加量を、それぞれAw t %及びBw t %としたときに、

- 0.5wt%  $\leq A \leq 5.0\text{wt}\%$ 、
- 5wt%  $\leq B \leq 14.0\text{wt}\%$ 、
- 0.5wt%  $\leq B - A$ 、の関係にあることを特徴とする。

【0020】これら、請求項2ないし請求項4記載の発明によれば、上記請求項1記載の発明と同等の効果をより安定して実現できるとともに、正極活物質の電極化を良好に行うことが出来る。また、正極活物質の粉体抵抗と負荷特性との関係を調べたところ、請求項5記載の発明のように、その粉体抵抗が $1.0 \times 10^2 \Omega$ 以下であれば、上記請求項1記載の発明と同等の効果を實現できることがわかった。

【0021】また、請求項6記載の発明のように、請求項1ないし5のいずれか1つに記載の正極活物質を備え

た二次電池とすれば、低負荷時及び高負荷時において良好な容量を両立するとともに、剥がれや欠け等の発生しにくい正極を有する二次電池を提供することができる。

【0022】

【発明の実施の形態】以下、本実施形態では、二次電池としてLi二次電池としたものについて述べる。本実施形態では、正極活物質本体を構成する金属酸化物としてリチウムマンガン酸化物、リチウムニッケル酸化物、リチウムコバルト酸化物及び酸化マンガン等を用いることができる。

【0023】金属酸化物の各粒子表面を被覆し、金属酸化物において電子の導電性を均一化する被覆導電剤（第1の導電剤）としては、比表面積が $250\text{m}^2/\text{g} \sim 1500\text{m}^2/\text{g}$ であるケッチェンブラックやアセチレンブラック等を用いることができる。なお、より容量を向上するためには比表面積が $1000\text{m}^2/\text{g} \sim 1500\text{m}^2/\text{g}$ であることがより好ましい（特開平9-92265号公報の図4参照）。

【0024】また、被覆された金属酸化物に対して更に添加され、金属酸化物の各粒子間に介在し電子の導電経路を形成する比表面積が被覆導電剤（第1の導電剤）よりも小さい添加導電剤（第2の導電剤）としては比表面積が $1\text{m}^2/\text{g} \sim 200\text{m}^2/\text{g}$ である炭素粉末等を用いることができる。なお、電極密度の向上のためには、比表面積が $1\text{m}^2/\text{g} \sim 25\text{m}^2/\text{g}$ 程度であることがより好ましい。

【0025】以下、正極活物質の一例として、金属酸化物として $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ （平均粒径 $7\mu\text{m}$ ）を用い、被覆導電剤として平均粒径 $0.03\mu\text{m}$ 、比表面積 $1270\text{m}^2/\text{g}$ のライオン製ケッチェンブラック（以下、KBと略す）を用い、添加導電剤としてロンザジャパン製KS-6（平均粒径 $3.4\mu\text{m}$ 、比表面積 $21.3\text{m}^2/\text{g}$ ）、および同社製KS-15（平均粒径 $7.5\mu\text{m}$ 、比表面積 $12.8\text{m}^2/\text{g}$ ）を用いたものを述べる。本実施形態は本例に限定されるものではない。

【0026】 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の各粒子表面上にKBを被覆するメカノ処理は、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ に所定量のKBを混合した混合粉を図1に示す皮膜形成装置を用いて行った。この皮膜形成装置は、内部空間10を持つ回転ドラム1と、この回転ドラム1内部の固定軸2に固定された回転ドラム1の内周面近くにまで延びる半円形状の押圧剪断ヘッド3を持つ第1アーム4と、この第1アーム4の回転後方に所定角度を隔てて固定軸2に固定され回転ドラム1の内周面近くにまで延びる爪5を持つ第2アーム6とで構成されている。

【0027】この皮膜形成装置の内部空間に、上記混合粉を入れ、回転ドラム1を所定回転数で所定時間（処理時間）回転させ、回転ドラム1の内周面と押圧剪断ヘッド3との間で押圧剪断力を加え、その後爪5で掻き落として混合することで $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ の各粒子表面上にK

Bを被覆した。以上のメカノ処理にて得られたKBで被覆された $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ に、KS-6もしくはKS-15を結着剤であるPVDF（ポリフッ化ビニリデン）とともに加え、さらに溶剤（N-メチル-2-ピロリドン等）を加えて混練しペースト状とした。ここで、結着剤は数%（例えば3%程度）とした。

【0028】得られたペーストをドクターブレード法により、Al箔集電体上にコーティングし、その後乾燥、プレス成形を行って電極（正極）を作成した。この電極を円板状に打ち抜き、さらに真空乾燥し、その後ドライボックス中に搬入してコイン型電池の製作を行った。対極（負極）には大阪ガス製MCMB（メソフェーズカーボンマイクロビーズ）、セパレータに東燃化学製タピルス $25\mu\text{m}$ 、電解液に1Mの $\text{LiPF}_6/\text{EC}$ （50）DME（50）を、すなわちEC（エチレンカーボネート）とDME（ジメトキシエタン）を各々50容量%混合した溶媒に $\text{LiPF}_6$ を1M溶解した電解液を用いた。

【0029】評価条件は、充電が $4.2\text{V} \times 5\text{h}$ 、 $1.0\text{mA}/\text{cm}^2$ 、CC/CVの条件で、放電が $3.0\text{V}$ カット、CCとした。図2の表に、放電電流密度 $4.0\text{mA}/\text{cm}^2$ の場合すなわち高負荷時での本例の種々の正極活物質における正極容量比（以下、容量比という）を示す。図2の図表は、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ に対するKB量、KS-15またはKS-6を添加した時の全導電剤量（各々wt%）を種々変えたものについて、容量比を示したものである。ここで、上記KB量は、被覆導電剤（第1の導電剤）の金属酸化物に対する添加量Aw t%に相当し、上記全導電剤量は、両導電剤の金属酸化物に対する合計添加量Bw t%に相当する。

【0030】上記KB量は、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 量とKB量との総和を $100\text{wt}\%$ としたときの、KB量であり、図表中の最左列に $0\text{wt}\%$ 、 $0.5\text{wt}\%$ 、 $1.5\text{wt}\%$ 、 $2.5\text{wt}\%$ 、 $3.5\text{wt}\%$ 、 $4.0\text{wt}\%$ と示してある。また、上記全導電剤量は、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$ 量とKB量とKS-15量（又はKS-6量）と結着剤（PVDF）との総和を $100\text{wt}\%$ としたときの、KB量とKS-15量（又はKS-6量）との合計添加量であり、図表中の最上段に $1.5\text{wt}\% \sim 10.0\text{wt}\%$ までを示してある。

【0031】ここで、容量比は、KB量が $0\text{wt}\%$ 、KS-15またはKS-6を $10\text{wt}\%$ 添加した時の容量が良好な容量であったため、この時の容量を1として示してある。そして、例えば、KB量が $1.5\text{wt}\%$ 、全導電剤量が $2.5\text{wt}\%$ の場合（つまりKS-15量は $1.0\text{wt}\%$ ）の容量比は $1.04$ と表されている。この図表から、良好な容量を示すもの、すなわち容量比1以上となるもの（図2中、破線で囲んだ値）は、KB量（A）が、 $0.5\text{wt}\% \leq A$ 、全導電剤量（B）が、 $2.5\text{wt}\% \leq B$ 、さらに、全導電剤量（B）からKB

量 (A) を差し引いた値  $B - A$  が、 $B - A \geq 0.5 \text{ wt} \%$  のものとなることからわかる。ちなみに、 $B - A < 0.5 \text{ wt} \%$  の場合、すなわち  $KS - 15$  又は  $KS - 6$  の量が少ない場合には、良好な容量比が得られなかった。

【0032】また、低負荷時 ( $0.5 \text{ mA} / \text{cm}^2$ ) についても容量を調べると、被覆および添加導電剤の合計量が  $1.5 \text{ wt} \%$  以上であると  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  の量が低下し、低負荷時の容量が減少するため好ましくないことがわかった。従って、被覆および添加導電剤の合計量 (全導電剤量  $B \text{ wt} \%$ ) は、 $2.5 \text{ wt} \% \leq B \leq 14.0 \text{ wt} \%$  とするのが望ましい。

【0033】また、解決手段の欄にて述べた図3に示す様に、電極化のためには被覆導電剤すなわち  $KB$  (被覆導電剤) の添加量が  $5.0 \text{ wt} \%$  以下であることが望ましい。なお、図3中、横軸の処理時間は上記メカノ処理時間 (単位: 分) であり、縦軸は  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  に  $KB$  を被覆した後の混合粉の比表面積 (単位:  $\text{m}^2 / \text{g}$ ) であり、各プロットマークは、 $KB$  の各添加量に対応する。そして、 $KB$  の添加量が  $5.0 \text{ wt} \%$  より大きいと、比表面積が  $40 \text{ m}^2 / \text{g}$  より大きくなるため、電極に剥がれや欠け等が生じやすくなる。

【0034】これら各導電剤の添加量についての知見に基づけば、次のようなことがいえる。すなわち、 $KB$  (被覆導電剤) については、 $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  に対する添加量 ( $KB$  量  $A \text{ wt} \%$ ) が  $0.5 \text{ wt} \% \leq A \leq 5.0 \text{ wt} \%$  であることが好ましく、被覆および添加導電剤の合計添加量 (全導電剤量  $B \text{ wt} \%$ ) が  $2.5 \text{ wt} \% \leq B \leq 14.0 \text{ wt} \%$  であることが好ましい。

【0035】このように、正極活物質として、活物質本体を構成する多数の金属酸化物の粒子と、金属酸化物の各粒子表面を被覆し金属酸化物において電子の導電性を均一化する被覆導電剤と、金属酸化物の各粒子間に介在し高負荷時に電子の導電経路を形成する比表面積が被覆導電剤よりも小さい添加導電剤とを含むものを用いたことで、低負荷時及び高負荷時において良好な容量を両立するとともに、良好に電極化可能な  $\text{Li}$  二次電池の正極活物質を提供することができる。

【0036】ここで、低負荷時及び高負荷時において良好な容量を両立できるメカニズムは以下のものであると推定できる。図4の正極における導電剤の作用説明図を参照して述べる。図4中、20は添加導電剤、21は被覆導電剤、22は正極活物質粒子 (以下、活物質という)、23は集電体を示す。そして (a) は添加導電剤20のみ活物質22に含まれる場合、(b) は被覆導電剤21のみ活物質22に含まれる場合、(c) は被覆および添加導電剤20、21両方が活物質22に含まれる場合である。

【0037】低負荷時では、(a) の電極では、活物質22間に隙間が多く存在するため、導電性の取れていない活物質22があり、容量が充分に出ない。(b) の電

極では、被覆導電剤21により均一に導電性が取れているため、活物質22の利用効率が良く容量が高くなる。高負荷時では、(a) の電極では、添加導電剤20が局在しているので、その部分に大変導電性の良い電子の導電経路が形成され、その近傍の活物質22が使われる。従って、容量が高くなる。(b) の電極では、個々の活物質22間に界面が存在するため、これら界面が抵抗となって利用率が下がり、容量が低くなると考えられる。

【0038】一方 (c) の電極では、上記 (a) および (b) の電極の組合せとなっているので、低負荷および高負荷時において、活物質22の利用効率を大きく出来、良好な容量を両立できる。ところで、上記図2の図表の配合比を変えた各正極活物質について、粉体抵抗を調べたところ、図5に示すような結果が得られた。

【0039】図5は、正極活物質における被覆および添加導電剤の合計添加量 (合計導電剤量) と正極活物質の粉体抵抗との関係を示すグラフである。縦軸に粉体抵抗 ( $\Omega$ ) を示してある。また、横軸を合計導電剤量 ( $\text{wt} \%$ ) としているが、左から順に  $10.0 \text{ wt} \%$ 、 $2.5 \text{ wt} \%$ 、 $4.5 \text{ wt} \%$ 、 $6.5 \text{ wt} \%$  の4つ場合に点線で縦に区切っている。

【0040】そして、各合計導電剤量の領域において、グラフ内に示した数値は  $KB$  量 ( $\text{wt} \%$ ) であり、 $KB$  量の少ないものから多くなるように順に左から右へプロットしてある。なお、合計導電剤量  $10.0 \text{ wt} \%$  領域のプロットは  $KB$  量  $0 \text{ wt} \%$ 、すなわちメカノ未処理のものである。また、図中、 $\square$  は  $KS - 6$  と  $KB$  とが含まれるもの、 $\diamond$  は  $KS - 15$  と  $KB$  とが含まれるものを示す。従って、例えば、合計導電剤量  $6.5 \text{ wt} \%$  の領域において一番左の  $\square$  は粉体抵抗がおおよそ  $1.0 \times 10^2 \Omega$  であるが、これは、 $KB$  が  $0.5 \text{ wt} \%$  で、 $KS - 6$  が  $6.0 \text{ wt} \%$  である。

【0041】図5から、図2の図表において良好な容量を示すものは、粉体抵抗が  $1.0 \times 10^2 \Omega$  以下となる領域にあることがわかる。換言すれば、粉体抵抗が  $1.0 \times 10^2 \Omega$  以下であれば、負荷特性が向上している。これは、活物質の電子導電性が向上したためと考えられる。以上、本実施形態について、上記例を基に述べてきたが、本実施形態に上記した各金属酸化物、被覆導電剤、添加導電剤であれば、本例と同等の効果を得ることができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の実施形態に係る皮膜形成装置の構成を示す概略断面図である。

【図2】正極活物質中の導電剤における種々の添加量に対する容量比を示す図表である。

【図3】メカノ処理における金属酸化物への被覆導電剤添加量に対する被覆後の混合粉の比表面積の推移を示すグラフである。

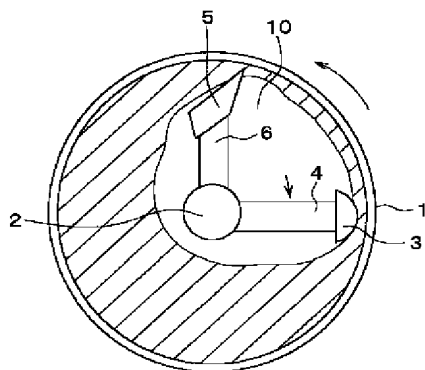
【図 4】正極における導電剤の作用を示す説明図である。

【図 5】導電剤の添加量と正極活物質の粉体抵抗との関係を示すグラフである。

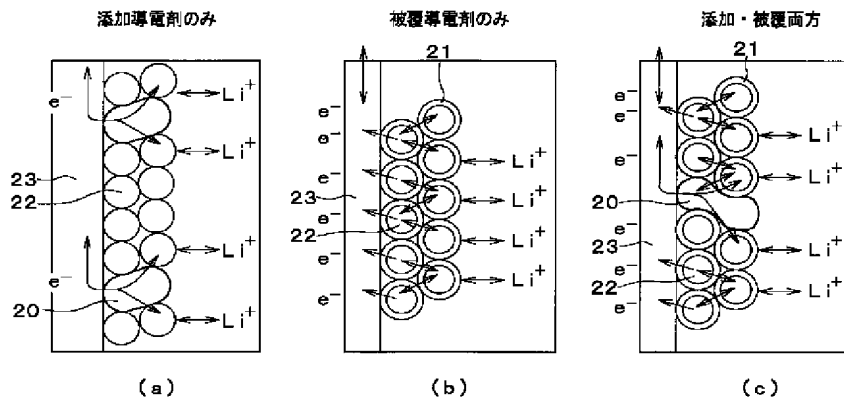
【符号の説明】

1…回転ドラム、2…固定軸、3…押圧剪断ヘッド、4…第 1 アーム、5…爪、6…第 2 アーム、10…内部空間、20…添加導電剤、21…被覆導電剤、22…正極活物質粒子、23…集電体。

【図 1】



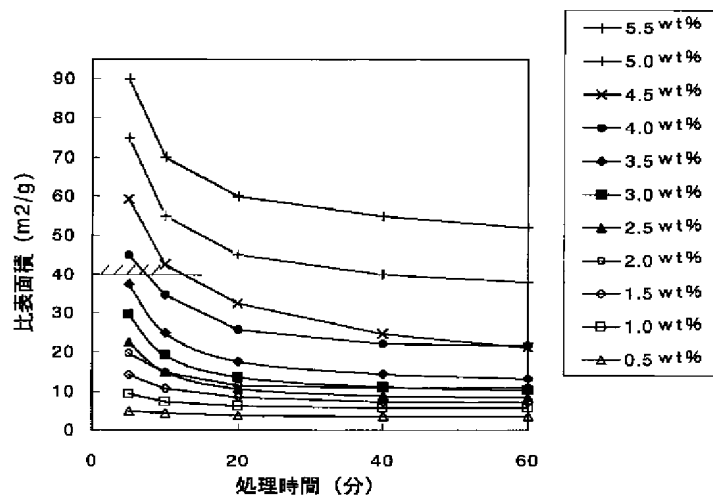
【図 4】



【図 2】

KB量	全導電剤量 wt %	1.5	2.5	3.5	4.0	4.5	6.5	9.0	9.5	10.0
0wt %	KS-15	—	—	—	—	—	—	0.96	—	1.00
	KS-6	—	—	—	—	—	—	0.99	—	1.00
0.5wt %	KS-15	0.67	1.00	—	—	—	1.04	—	1.03	1.05
	KS-6	0.72	1.03	—	—	—	1.11	—	1.15	1.20
1.5wt %	KS-15	0.27	1.04	—	—	1.22	—	—	1.05	—
	KS-6	—	1.12	—	—	1.25	—	—	1.23	—
2.5wt %	KS-15	—	0.96	1.02	—	1.18	1.08	—	1.14	—
	KS-6	—	—	1.07	—	1.21	1.25	—	1.21	—
3.5wt %	KS-15	—	—	0.96	1.00	1.23	1.05	—	1.07	1.10
	KS-6	—	—	—	1.03	1.27	1.21	—	1.14	1.22
4.5wt %	KS-15	—	—	—	0.55	1.01	1.03	—	—	—
	KS-6	—	—	—	—	1.05	1.11	—	—	—

【図 3】



【図 5】

